

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-329368

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 23/66		Z 8017-4G		
21/12		Z 8017-4G		
C07B 61/00	300			
// C07D301/10				

審査請求 未請求 請求項の数2 (全8頁)

(21)出願番号	特願平4-330547	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)12月10日	(72)発明者	長瀬 慎一 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式 会社日本触媒川崎研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-41303	(72)発明者	田邊 弘彦 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式 会社日本触媒川崎研究所内
(32)優先日	平4(1992)2月27日	(72)発明者	今井 秀樹 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒触媒研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54)【発明の名称】エチレンオキシド製造用銀触媒およびその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 エチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造するに際し使用される触媒として、高選択性、高活性および触媒寿命の耐久性の各性能を合せもった新規なエチレンオキシド製造用銀触媒を提供する。

【構成】 担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカーアルミナで被覆された $\alpha$ -アルミナ担体で、該非晶質シリカーアルミナ中のSiおよびAlの合計量が $3 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ g/g}$ 担体であり、かつ非晶質分のSi/Al比が $0.05 \sim 50.0 \text{ g/g}$ である $\alpha$ -アルミナ担体に完成触媒当り5~25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り $0.0001 \sim 0.05$ グラム当量重量のセシウムを担持したしたエチレンオキシド製造用銀触媒。

【効果】 高選択性および高活性を長期間に渡って維持できる効果をもった新規なエチレンオキシド製造用銀触媒が得られるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカーアルミナで被覆された $\alpha$ -アルミナ担体で、該非晶質シリカーアルミナ中のSiおよびAlの合計量が $3 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ g/g}$ 担体であり、かつ非晶質分のSi/Al比が $0.05 \sim 50.0 \text{ g/g}$ である $\alpha$ -アルミナ担体に完成触媒当り5~25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り0.0001~0.05グラム当量重量のセシウムを担持したことを特徴とするエチレンオキシド製造用銀触媒。

【請求項2】  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の径の $\alpha$ -アルミナ二次粒子で構成された $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の2次粒子径を有し、比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナ粉末を主原料とし、混合時にコロイド状であるアルミナおよびシリカを混合した後、成形、乾燥さらに $1000 \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、担体の外表面上および担体の気孔の表面上がSiおよびAlの合計量が $3 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ g/g}$ 担体であり、かつ非晶質分のSi/Al比が $0.05 \sim 50.0 \text{ g/g}$ である非晶質シリカーアルミナで被覆された $\alpha$ -アルミナ担体を調製し、該 $\alpha$ -アルミナ担体に完成触媒当り5~25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り0.0001~0.05グラム当量重量のセシウムを担持せしめた後、賦活化処理して、銀とセシウムとを多孔性無機質耐火性担体に析出した後、不活性ガス中で $400 \sim 950^\circ\text{C}$ の範囲で高温加熱処理することを特徴とするエチレンオキシド製造用銀触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造するに際して使用される銀触媒およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 工業的にエチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造するに際し使用される触媒には、その性能として高選択性、高活性、および触媒寿命の耐久性が要求される。

【0003】 これらの要求に対し、その性能を改善する目的で触媒調製上、今日まで種々検討がなされており、担体、反応促進剤、銀化合物等の改良に多くの努力が払われてきた。担体に関する報告は多数提案されている。たとえば、特公昭42-1412号、特公昭43-13137号、特公昭45-21373号、特公昭45-22419号、特公昭45-11217号、特開昭57-171435号、米国特許第2766261号、米国特許第3172893号、米国特許第3664970号の各公報明細書などであるが、その多くは、担体の細孔分布と比表面積に関するものである。

【0004】 米国特許第2125333号明細書には、

ナトリウムまたはカリウムはおよそその金属塩を含有するアルカリ金属塩はエチレンオキシド製造用銀触媒の添加剤として使用されることが記載されている。

【0005】 米国特許第2238474号明細書には、水酸化ナトリウムはエチレンオキシド製造用銀触媒の活性度を向上させるが、水酸化カリウムは触媒作用に悪影響を及ぼすことが記載されている。

【0006】 米国特許第2765283号明細書には、担体に銀を担持する前に触媒担体に塩化ナトリウムのごとき無機塩素化合物を $1 \sim 2000 \text{ ppm}$ 重量添加することにより触媒が改善される旨が記載されている。

【0007】 米国特許第2799687号明細書には、 $20 \sim 16000 \text{ ppm}$ 重量の塩化ナトリウム、塩化カリウムのごときハロゲン化合物は抑制剤として作用し、触媒の活性低下を起すことが記載されている。

【0008】 特開昭50-90591号明細書には、担体中に不純物またはセメントとして存在するよりも過剰量であって促進作用を有する量の銅、金、亜鉛、カドミウム、水銀、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、バナジウム、または好ましくはクロム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよび/またはさらに好ましくはバリウム、ならびに好ましくはさらに、アルカリ金属を含有するアルキレンオキシド製造用触媒が開示されている。

【0009】 特開昭52-151690号明細書には、比表面積 $0.05 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する多孔質の耐熱性担体に担持された銀を含有しさらに担体中の不純物もしくは結合剤としての存在量以外に、促進量のナトリウムとカリウム、ルビジウムおよびセシウムより成る群から選ばれた少なくとも1種の促進量の他のアルカリ金属とを含有するアルキレンオキシド製造用触媒が開示されている。

【0010】 特開昭54-79193号明細書には、担体上に先ず銀および場合によりナトリウムまたはリチウムを該当する塩の形で施し、常法により加熱し、そして後続の処理においてカリウム、ルビジウムおよびセシウムのアルカリ金属の塩をアミンおよび/またはアンモニアと共に施すことによりアルキレンオキシド製造用触媒が得られることが開示されている。

【0011】 特開昭55-145677号明細書には、酸化反応触媒としてアルミナ、シリカおよびチタニアの合計含有量が99重量%以上であり、周期率表のVa、VIa、VIIa、VIII、IbおよびIIbの各族の金属の含有量が金属酸化物合計量として0.1重量%未満であり、かつpKaが+4.8のメチルレッドにより酸性いろを呈しない非酸性担体に銀および必要に応じてさらにアルカリ金属成分又はアルカリ土類金属成分を担持してなる銀触媒が開示されている。

【0012】 特開昭56-89843号明細書には、ナトリウム成分が0.07重量%以下、比表面積が0.5

～5 m<sup>2</sup>/gのα-アルミナ担体に完成触媒に対し5～25重量%担持された金属銀粒子と、担体中の存在量以外に完成触媒1キログラムあたり0.001～0.05グラム当量を担持されたアルカリ金属またはアルカリ金属の化合物の少なくとも1種とを含有するエチレンオキシド製造用銀触媒が開示されている。

【0013】特開昭56-105750号明細書には、ナトリウム成分が0.07重量%以下、比表面積が1～5 m<sup>2</sup>/gのα-アルミナ主成分担体を、完成触媒に対し5～25重量%の担持率となる如き分解性銀溶液に、完成触媒1キログラムあたり0.001～0.05グラム当量のアルカリ金属とホウ素の錯合物、アルカリ金属とモリブデンの錯合物および/またはアルカリ金属とタングステンの錯合物を含む含浸液で含浸処理をおこない、加熱し還元または熱分解して製造されたエチレンオキシド製造用銀触媒が開示されている。

【0014】特開昭57-107241号明細書には、銀の他にカチオン成分としてナトリウム(Na)およびアニオン成分として塩素(Cl)を少なくとも含有し、かつCl/Naの原子比が1未満となるよう割合で加えられているエチレンオキシド製造用銀触媒が開示されている。

【0015】特開昭57-140654号明細書には、銀の他にカチオン成分としてナトリウムおよびセシウムを、アニオン成分として塩素を少なくとも含有するエチレンオキシド製造用銀触媒が開示されている。

【0016】特開昭63-116743号明細書には、触媒成分として銀の他にカチオン成分として少なくともナトリウム、カリウム、ルビジウム及び/又はセシウムを含み、かつ担体が主としてα-アルミナよりなりその表面積が0.6～2 m<sup>2</sup>/g、吸水率が20～50%、シリカ含量0.5～12重量%、かつ表面積当りのシリカ含量(重量%/m<sup>2</sup>/g)が0.5～12、好ましくは1～8であって、ナトリウム含量が0.08～2重量%であるエチレンオキシド製造用銀触媒が開示されている。

【0017】以上のように数多く出されているが、その多くは限定された範囲内のアルカリ金属を銀触媒に添加することにより触媒性能を向上させているものである。しかしながら、これらの触媒は初期の触媒性能は良好であるがその後の触媒寿命の点で問題がある。

【0018】

【発明が解決しようとする問題点】エチレンオキシド製造用銀触媒の担体についてまだ不明な点も多く改良すべき問題が数多く存在する。たとえば、担体を構成する成分、担体の比表面積、細孔径、細孔分布、細孔容積、気孔率、粒径、形状等の物理的性質、また、α-アルミナ、シリコンカーバイド、シリカ、ジルコニア等の担体材料の持つ化学的性質等の最適化への改良が挙げられる。

【0019】したがって、本発明の目的は、高選択性、高活性および触媒寿命の耐久性の各性能を合せもった新規なエチレンオキシド製造用銀触媒を提供することにある。本発明の他の目的は、比表面積が0.75～5 m<sup>2</sup>/g、見掛気孔率45～70%よりなるα-アルミナ担体を用いて触媒寿命を向上した新規なエチレンオキシド製造用銀触媒を提供することにある。

【0020】本発明者等はエチレンオキシド製造用銀触媒に用いる好適な担体を構成する成分および担体の比表面積に関する研究を行なっており、すでに特開平2-194839号明細書において担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆されたα-アルミナ担体を用いた銀触媒で、高選択性でしかも高選択性を長期に渡って維持できる触媒が得られることを見出している。しかしながら、さらに検討を重ねた結果、担体の外表面上および担体の気孔の表面上を被覆する物質が非晶質シリカである担体よりも、シリカとアルミナの混合した非晶質シリカーアルミナで被覆されたα-アルミナ担体を用いた銀触媒の方がエチレンオキシドを製造する際にさらに高選択性となり、しかもその高選択性を長期に渡って維持することにおいても改善されることを見出し本発明を完成した。

【0021】

【問題点を解決するための手段】上記諸目的は、担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカーアルミナで被覆されたα-アルミナ担体で、該非晶質シリカーアルミナ中のSiおよびAlの合計量が3×10<sup>-1</sup>～2×10<sup>-1</sup> g/g担体であり、かつ非晶質分のSi/Al比が0.05～50.0 g/gであるα-アルミナ担体に完成触媒当り5～25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り0.0001～0.05グラム当量重量のセシウムを担持したことを特徴とするエチレンオキシド製造用銀触媒により達成される。

【0022】上記諸目的は、0.1～10 μmの径のα-アルミナ一次粒子で構成された20～200 μmの2次粒子径を有し、比表面積が0.1～10 m<sup>2</sup>/gのアルミナ粉体を主原料とし、混合時にコロイド状であるアルミナおよびシリカを混合した後、成形、乾燥さらに1000～1600℃の温度で焼成し、担体の外表面上および担体の気孔の表面上がSiおよびAlの合計量が3×10<sup>-1</sup>～2×10<sup>-1</sup> g/g担体であり、かつ非晶質分のSi/Al比が0.05～50.0 g/gである非晶質シリカーアルミナで被覆されたα-アルミナ担体を調製し、該α-アルミナ担体に完成触媒当り5～25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り0.0001～0.05グラム当量重量のセシウムを担持せしめた後、賦活化処理して、銀とセシウムとを多孔性無機質耐火性担体に析出した後、不活性ガス中で400～950℃の範囲で高温加熱処理することを特徴とするエチレンオキシド製造用銀触媒の製造方法によっても達成

される。

#### 【0023】

【作用】エチレンオキシド製造用銀触媒に用いる好適な担体に関する研究によれば、従来技術で一般的に工業的規模において用いられている担体よりも比表面積が0.75~5 m<sup>2</sup>/g、見掛け気孔率45~70%よりなる担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆されたα-アルミナ担体を用いた場合、触媒にしたときの選択率の低さのゆえに当該分野の工業的規模において一般的に用いられることのなかった比較的高比表面積の担体をも有効に使用でき、これと特に反応促進剤としてセシウムおよび/またはセシウム化合物を担持せしめた後、賦活化処理して、銀とセシウムおよび/またはセシウム化合物とをα-アルミナ担体に析出した後、不活性ガス中で400~950℃の範囲で高温加熱処理して得られた触媒はこれまでにない高活、高選択性、耐久性の触媒が得られることを見出したものである。

【0024】エチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造する際に用いられる触媒は銀触媒であり、そのほとんどが担体を使用した担持触媒であることは言うまでもないことである。また、用いられる担体が多孔性粒状耐火物であることも周知である。

【0025】しかしながら、単に多孔性粒状耐火物担体と言っても千差万別で担体の比表面積、細孔分布、細孔容積、粒径、形状等の物理的性質及び担体を構成する材質、例えばα-アルミナ、シリカ、シリコンカーバイド、ジルコニア、粘土等のもつ化学的性質等、これらの物理的および化学的性質が触媒の性能に及ぼす影響は大きい。

【0026】したがって、どのような性質の担体を選ぶかは、当業者にとって大きな問題である。担体の物性の中でも比表面積は細孔径にも関係し、触媒性能に与える影響は大きく大いに留意しなければならない。即ち、活性、耐久性の面から考えると触媒比表面積は大きい方が良く、そのためには担体比表面は大きい方が望ましいが、担体比表面積を大きくするためには担体材料のアルミナ粒子は小さいものを選ぶ必要がある。そのことは必然的に小さな細孔径の形成を意味する。このことはガスの拡散滞留、反応熱の除去という点から考えると不利になる。また担体表面の露出面積が増大することからも不利である。これ等のことはいずれも選択率の低下につながる。このような事実から、必ずしも比表面積は大きい方がよいとばかりは言えず自ずと制限が出てくる。これまでの工業的規模に採用されている大部分の担体の比表面積は1 m<sup>2</sup>/g以下であり、さらには0.5 m<sup>2</sup>/g以下である。例外的には1 m<sup>2</sup>/g以上の担体を使った例もあるが、低表面積のものより選択率は低い。

【0027】本願発明者等は、これ等の欠点を無くすべく検討した結果0.75 m<sup>2</sup>/g以上の大きな比表面積の担体を用いても選択率の低下を招くことなく、さらに

向上させかつ高活性、耐久性を維持、促進させる方法を発見した。すでに本願出願人は特開平2-194839号明細書において開示した担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆されたα-アルミナ担体よりも、本願発明の担体の外表面上および担体の気孔の表面上をシリカとアルミナの混合した非晶質シリカーアルミナで被覆されたα-アルミナ担体を用いた銀触媒の方がエチレンオキシドを製造する際にさらに高選択性となり、しかもその高選択性を長期に渡って維持することが可能となった。このことは、特に0.75 m<sup>2</sup>/g以上の高比表面積担体に有効で、また増量されたセシウム化合物添加触媒に有効である。このような物性面からの不利益を担体の化学的性質、特に担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカーアルミナで被覆されたα-アルミナ担体の使用によって、非晶質シリカで被覆されたα-アルミナ担体よりも改善されることは驚くべきことである。なお、本明細書における比表面積はBrunauer-Emmett-Teller (以下、BETという) 法により測定される値である。

【0028】本発明によれば担体の外表面上および担体の気孔の表面上は触媒性能に微妙に影響し、特に従来当分野で通常使われている比表面積0.5 m<sup>2</sup>/g以下の担体ではその悪い影響は、比表面積が小さくなる程小さいが、0.5 m<sup>2</sup>/g以上になるとだんだん大きくなり0.75 m<sup>2</sup>/g以上になるとその影響は顕著になる。

本願発明者等が既に見出した担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆されたα-アルミナ担体により、これまで使用されなかった比表面積0.75 m<sup>2</sup>/g以上の担体の使用が可能となった。この担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカで被覆されたα-アルミナ担体よりも、本願発明の担体の外表面上および担体の気孔の表面上をシリカとアルミナの混合した非晶質シリカーアルミナで被覆されたα-アルミナ担体を用いた銀触媒の方がエチレンオキシドを製造する際にさらに活性および選択性においてさらに優位になることを見出した。

【0029】このことは後述の実施例でも分るように、担体の物性が多少関係あるにしても、セシウムを添加した触媒にした時の触媒の寿命に性能の差が出ることは驚くべきことである。このことがどういう作用によるか、我々には正確には分らない。ただ担体の外表面上および担体の気孔の表面上を被覆する物質が非晶質シリカであるよりも非晶質シリカーアルミナであることが良いということ、またセシウムを担持せしめた後、賦活化処理して、銀とセシウムおよび/またはセシウム化合物とを多孔性無機質耐火性担体に析出した後、不活性ガス中で400~950℃の範囲で高温加熱処理することにより、非晶質物質がシリカであるのものに比較して選択率の向上が約1%であること、さらにまた文献に、アルミナや

シリカへの金属イオンの吸着がpHに強く依存することが記載されていること等を考慮に入れると、担体の外表面上および担体の気孔の表面上の非晶質シリカであるよりも非晶質シリカーアルミナの方が銀およびセシウム含有溶液を担体へ含浸する際に、担体内のpH分布との違いから、銀あるいはそれ以上にセシウムの析出分布および析出したときの担体との結合力に強く影響を与えることが考えられる。そのことが触媒性能に関係してくると思える。

【0030】本発明の好適なセシウムおよび／またはセシウム化合物の添加量の範囲は、完成触媒1キログラム当り0.0001~0.05グラム当量重量、好ましくは0.001~0.03グラム当量重量であり、特に好ましくは0.008グラム当量重量を越えかつ0.03グラム当量重量以下である。

【0031】本発明の $\alpha$ -アルミナ担体の比表面積としては比表面積が0.75~5m<sup>2</sup>/gの範囲、さらに好ましくは0.8~2m<sup>2</sup>/gのものが有効である。5m<sup>2</sup>/gを越えるものは実質的に良いものは得られておらず実際のでない。さらにまた $\alpha$ -アルミナ、ナトリウム成分（主にNa、O）以外の担体成分は当分野で慣用の担体に含まれる程度の成分および量が好ましい。

【0032】本発明の $\alpha$ -アルミナ担体の見かけの気孔率は45~70%、特に50~60%が好ましい。

【0033】本発明の $\alpha$ -アルミナ担体の比気孔容積は0.1~0.8cc/g、特に0.2~0.5cc/gが好ましい。

【0034】本発明の $\alpha$ -アルミナ担体は粒径3~20mmの $\alpha$ -アルミナ主成分、好ましくは90重量%以上が $\alpha$ -アルミナ成分であり、0.1~10 $\mu$ mの径の $\alpha$ -アルミナ1次粒子で構成された20~200 $\mu$ mの径の $\alpha$ -アルミナ2次粒子を有し、比表面積0.1~10m<sup>2</sup>/gのアルミナ粉末を用いた $\alpha$ -アルミナ担体を使用できる。本発明で使用される担体は球、ペレット、リング等の粒状の耐火性担体であり、その平均相当直径は3~20mm、好ましくは5~10mm、特に担体を構成する成分、担体の比表面積は触媒性能に大きく関係し、触媒製造時、銀とセシウムおよび／またはセシウム化合物の担持工程において均一なる担持の容易な担体の形状を選ぶことが選択性に優れた触媒を得ることになる。

【0035】また $\alpha$ -アルミナ担体としては、例えば好ましくはBET比表面積0.8~2m<sup>2</sup>/g、見掛け気孔率50~60%、細孔容積0.2~0.5cc/g、粒径3~20mmの $\alpha$ -アルミナ主成分、好ましくは90重量%以上が $\alpha$ -アルミナ成分の担体である。この $\alpha$ -アルミナ担体は0.1~10 $\mu$ mの径の $\alpha$ -アルミナ1次粒子で構成された20~200 $\mu$ mの径の $\alpha$ -アルミナ2次粒子を有し、比表面積0.1~10m<sup>2</sup>/g、好ましくは1~5m<sup>2</sup>/gのアルミナ粉末を主原料とし、

これに1~300nm、好ましくは1~20nmの径を有するアルミナおよびシリカ粒子をコロイド状にして混合し、担体造粒時に通常用いられる有機結合剤、水をニーダー等の混練機を用いて十分に混合したのち、押し出し成形、造粒、乾燥し、1000~1600℃、好ましくは1200~1500℃で1~10時間、好ましくは2~10時間焼成し、得られた担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカーアルミナで被覆された $\alpha$ -アルミナ担体が好適である。

【0036】1~300nmの径を有するアルミナおよびシリカ粒子としては、一般的にはアルミナゾル、コロイダルシリカの水溶液として用いるのが分散の容易さから好ましい。アルミナゾルおよびコロイダルシリカの調製は「超微粒子開発応用ハンドブック」1989年4月5日、(株)サイエンスフォーラムに記載されている。

アルミナゾルはアルミニウム塩を加水分解して得る方法やアルミニウム塩水溶液をアルカリで中和して一旦ゲルとした後、解膠して得る方法がある。

【0037】コロイダルシリカは珪酸ソーダ水溶液を酸で中和して一旦ゲルとした後、解膠して得る方法や珪酸ソーダ水溶液をイオン交換により脱ソーダ化して得る方法がある。市販品としては、アルミナゾルとしては、日産化学(株)より販売されている「アルミナゾル100、アルミナゾル200、アルミナゾル500」が使用できる。また、コロイダルシリカとしては、日産化学(株)より販売されている「スノーテックス0」が使用できる。

【0038】本発明の $\alpha$ -アルミナ担体は $\alpha$ -アルミナ担体に対して、担体1グラムあたりSiおよびAlの合計量が $3 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-1}$ g/g担体、特に $5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-1}$ g/g担体になるように非晶質シリカーアルミナを含有させることが好適である。 $\alpha$ -アルミナ担体の非晶質シリカーアルミナはSiとAlとして、Si/Al比が0.05~50.0、特に0.5~10.0である $\alpha$ -アルミナ担体が好適である。

【0039】触媒の調製法は、分解性銀塩の水溶液域いは有機溶媒溶液、例えば硝酸銀水溶液、無機、有機酸銀のアンモニア錯体、域いは有機酸銀のアミン錯体、乳酸銀水溶液等を前記のごとき担体に含浸する方法が採用される。セシウムおよび／またはセシウム化合物は担体に先に析出させておいてもよく、また銀溶液に加えておいて銀と同時に担体に析出させても良く、または銀の分解還元過程とそれに続く分解除去過程の後、銀を担持した担体に析出させても良い。ついでこの含浸担体を加熱し、分解性銀塩を分解あるいは還元し続いて分解物を加熱ガスにより分解除去する方法が採用できる。

【0040】本発明の $\alpha$ -アルミナ担体を用いた銀触媒の調製方法としてはたとえばエチレンを分子状酸素により気相接触酸化してエチレンオキシドを製造する際に使用する銀触媒において、本発明の $\alpha$ -アルミナ担体を使

用し、これに有機酸銀のアンミン錯体等の分解性銀溶液を含浸後100～300℃に加熱し、還元、あるいは熱分解し、銀とセシウムおよび/またはセシウム化合物とを多孔性無機質耐火性担体に担持せしめた後、最終的に、含有酸素濃度が3容量%以下の不活性ガス中、好ましくは不活性ガス中で、400～950℃、好ましくは500～800℃の範囲で高温加熱処理して得られるエチレンオキシド製造用銀触媒の製造方法等を採用することができる。

【0041】本発明の銀触媒の銀は触媒に対し5～25重量%好ましくは5～20重量%を微粒状に担体内外表面に析出させることができる。セシウムまたはセシウム化合物を水溶液あるいはアルコール性溶液の形で完成触媒1キログラムあたり0.0001～0.05グラム当量、特に0.003グラム当量を越え、かつ、0.03グラム当量以下の範囲内を銀溶液に加えて銀と同時に析出させるか、または銀の析出前の担体または銀担持後の担体に析出させることができる。

【0042】本発明の銀触媒を使用してエチレンを分子状酸素により酸化して酸化エチレンを製造する方法において採用できる反応条件は、これまで当分野で知られている全ての条件が採用できるが、工業的製造規模における一般的な条件、すなわち原料ガス組成としてエチレン0.5～40容量%、酸素3～10容量%、炭酸ガス5～30容量%、残部が窒素、アルゴン、水蒸気等の不活性ガスおよびメタン、エタン等の低級炭化水素類さらにまた反応抑制剤としての二塩化エチレン、塩化ジフェニル等のハロゲン化物、空間速度1000～30000 hr<sup>-1</sup> (STP)、好ましくは3000～8000 hr<sup>-1</sup>、圧力2～40 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは15～40 kg/cm<sup>2</sup> G等が好適に採用できる。

【0043】

【実施例】以下さらに具体的にするために実施例および比較例をあげて詳細に説明するが、本発明はその主旨に反しない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

【0044】なお、実施例および比較例に記載する変化率および選択率は次式により算出されたものである。

【0045】変化率(%) = (反応したエチレンのモル数/原料ガス中のエチレンのモル数) × 100

選択率(%) = (エチレンオキシドに変化したエチレンのモル数/反応したエチレンのモル数) × 100

【担体Aの製造方法】市販のアルミナ粉体(α-アルミナ1次粒子径1～2 μm、平均2次粒子径50～60 μm、BET比表面積2.5～3.5 m<sup>2</sup>/g)の93重量部と有機結合剤5重量部をニーダに投入し、十分に混合した後、粒径2～20 nmのアルミナゾル4重量部

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量として)と粒径2～20 nmのコロイド状シリカ3重量部(SiO<sub>2</sub>含有量として)を加え、これに水40重量部をニーダに投入し、十分に混合

したアルミナ混合物を押し出し成形した後、造粒、乾燥し、1450℃で2時間乾燥し担体を得た。得られた担体はBET比表面積1.26 m<sup>2</sup>/g、見掛け気孔率55.7%、細孔容積0.40 cc/gのα-アルミナ粉体の担体の外表面上および担体の気孔の表面上の非晶質シリカ-アルミナで被覆された外径7 mm、内径3 mm、長さ7 mmのリング形状のα-アルミナ担体を担体Aとした。担体Aに担持した非晶質シリカ-アルミナ量は以下の方法による測定によれば、各々1.2 × 10<sup>-1</sup> Si g/g担体および1.0 × 10<sup>-1</sup> Al g/g担体で、Si/Al比1.2 g/gであった。

【0046】「得られたα-アルミナ担体Aの担体の外表面上および担体の気孔の表面上の非晶質シリカ及びアルミナの量の測定方法」10 gの担体を8～10メッシュにくだき46重量%フッ化水素酸水溶液20 mlに1時間室温で浸した後、濾過を行ない溶液中のSiイオンおよびAlイオンを原子吸光分析器で測定して求めた。

【0047】実施例1

修酸銀830 gを水200 mlと泥状にしておき、これにエタノールアミン700 mlを加え、よく攪拌し、溶解させ、さらに水100 mlを加えよく攪拌後、これに7.5 gの硝酸セシウムを水200 mlに溶解した液を加えて攪拌し、含浸溶液を調製した。

【0048】この含浸溶液を予め約100℃に加熱したα-アルミナ担体Aの3000 gに含浸後、加熱濃縮乾燥し、さらに、空気浴中で120℃で3時間加熱した後、空気気流中で48時間280℃で賦活化した。

【0049】この触媒を外から不活性ガスを導入できるステンレス製密閉容器に充填し、窒素ガスを送り込みながら電気炉中で触媒層の温度530℃で3時間の高温加熱処理して完成触媒とした。

【0050】得られた完成触媒中の全セシウムの量は1.1 × 10<sup>-1</sup> グラム当量重量/kg触媒であった。

【0051】[完成触媒中の全セシウムの量の測定方法] サンプルの約20 gを粉末にし、(20 kg/cm<sup>2</sup>で)圧縮してテストシートにした；セシウム濃度既知の触媒を同様に処理し、標準とした；テストシートを、蛍光X線分光分析装置で標準サンプルの記録データにより得られた計算グラフを使って評価した。その結果0.15重量%のセシウムが測定された。この量は1.1 × 10<sup>-1</sup> グラム当量重量/kg触媒と計算された。

【0052】得られた完成触媒を内径25 mm、管長11000 mmの外部が加熱型の二重管式ステンレス製反応器に充填し、該充填層に、エチレン20容量%、酸素7容量%、炭酸ガス7容量%、残余がメタン、窒素、アルゴンおよびエタンからなり、さらに二塩化エチレン1 ppmからなる混合ガスを導入し、反応圧力24 kg/cm<sup>2</sup> G、空間速度5500 hr<sup>-1</sup>、熱媒温度230℃まで昇温し反応を行った。その10日後の結果および1年後の結果を表1に示す。



## 【0053】実施例2

実施例1において高温加熱処理を表-1に示す条件にした以外は実施例1と同様な方法で行なった。その10日後の結果および1年後の結果を表1に示す。

## 【0054】実施例3~4

実施例1において担体として表-1に示す担体を用いる以外は実施例1と同様な方法で行なった。その10日後の結果および1年後の結果を表1に示す。

## 【0055】比較例1~2

実施例1において高温加熱処理を表-1に示す条件にした以外は実施例1と同様な方法で行なった。その10日後の結果および1年後の結果を表1に示す。

## 【0056】比較例3

実施例1において担体として市販のノートン社製担体SA-5205をそのまま用いる以外は実施例1と同様な方法で行なった。その10日後の結果および1年後の結果を表1に示す。

## 【0057】比較例4

実施例1において担体として市販のノートン社製担体SA-5102をそのまま用いる以外は実施例1と同様な方法で行なった。その10日後の結果および1年後の結果を表1に示す。

## 【0058】比較例5~6

実施例1において担体としてノートン社製担体SA-5102にコロイダルシリカ(2~50nm)を含浸、加熱濃縮乾燥後、1000℃で時間焼成し、得られた担体の外表面上および担体の気孔の表面上の非晶質シリカで被覆された担体を用いる以外は実施例1と同様な方法で行なった。その10日後の結果および1年後の結果を表1に示す。

## 【0059】比較例7

実施例1において担体としてノートン社製担体SA-5102をそのまま用い、含有セシウム量を表1に示す量、また高温処理を行わない以外は実施例1と同様な方法で行なった。その10日後の結果および1年後の結果を表1に示す。

## 【0060】比較例8

実施例1において、含有セシウム量を表1に示す量、また高温処理を行わない以外は実施例1と同様な方法で行なった。その10日後の結果および1年後の結果を表1に示す。

## 【0061】

## 【表1】

	実 施 例			
	1	2	3	4
《担体物性》				
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	1.26	1.26	1.43	1.15
見掛気孔率 (%)	55.7	55.7	58.2	57.5
比気孔容積 (cc/g)	0.40	0.40	0.41	0.37
《組 成》				
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	93.0	93.0	98.0	80.0
担体表面の非晶質シリカーアルミナの量				
(Si g/g担体)	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	2 × 10 <sup>-4</sup>	9 × 10 <sup>-2</sup>
(Al g/g担体)	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	3 × 10 <sup>-4</sup>	1 × 10 <sup>-2</sup>
(Si + Al g/g担体)	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	5 × 10 <sup>-4</sup>	1 × 10 <sup>-1</sup>
Si/Al比 (g/g)	1.2	1.2	0.67	9.0
完成触媒中の銀担持率 (重量%)	15	15	15	15
完成触媒中のセシウム量 (グラム当量重量/Kg触媒)	11 × 10 <sup>-3</sup>	25 × 10 <sup>-3</sup>	11 × 10 <sup>-3</sup>	11 × 10 <sup>-3</sup>
高温加熱処理温度 (℃)	530	650	530	530
高温加熱処理時間 (時間)	3	3	3	3
《反応成績》 (10日後)				
反応温度 (℃)	230	230	230	228
変化率 (%)	10	10	10	10
選択率 (%)	82.0	81.9	81.8	81.8
(1年後)				
反応温度 (℃)	231	231	231	229
変化率 (%)	10	10	10	10
選択率 (%)	81.8	81.7	81.6	81.5

## 【0062】

## 【表2】

表2

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
《担体物性》								
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	1. 26	1. 26	0. 03	0. 89	0. 89	0. 89	0. 89	1. 26
見掛気孔率 (%)	55. 7	55. 7	52. 3	52. 8	52. 8	52. 8	52. 8	55. 7
比気孔容積 (cc/g)	0. 40	0. 40	0. 31	0. 28	0. 28	0. 28	0. 28	0. 40
《組成》								
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	93. 0	93. 0	86. 1	98. 9	98. 4	98. 4	98. 9	93. 0
担体表面の非晶質シリカ-アルミナの量								
(Si g/g担体)	1. 2×10 <sup>-2</sup>	1. 2×10 <sup>-2</sup>	2 ×10 <sup>-4</sup>	1. 5 ×10 <sup>-4</sup>	5. 0×10 <sup>-3</sup>	5. 0×10 <sup>-3</sup>	1. 5×10 <sup>-4</sup>	1. 2×10 <sup>-2</sup>
(Al g/g担体)	1. 0×10 <sup>-2</sup>	1. 0×10 <sup>-2</sup>	1 ×10 <sup>-4</sup>	1. 0 ×10 <sup>-4</sup>	1. 0×10 <sup>-5</sup>	1. 0×10 <sup>-5</sup>	1. 0×10 <sup>-5</sup>	1. 0×10 <sup>-2</sup>
(Si+Al g/g担体)	2. 2×10 <sup>-2</sup>	2. 2×10 <sup>-2</sup>	2. 5×10 <sup>-4</sup>	1. 6 ×10 <sup>-4</sup>	5. 0×10 <sup>-3</sup>	5. 0×10 <sup>-3</sup>	1. 6×10 <sup>-4</sup>	2. 2×10 <sup>-2</sup>
Si/Al比 (g/g)	1. 2	1. 2	2. 0	15. 0	500	500	15. 0	1. 2
完成触媒中の銀担持率 (重量%)	15	15	15	15	15	15	15	15
完成触媒中のセシウム量								
(グラム当量重減/Kg触媒)	11×10 <sup>-3</sup>	11×10 <sup>-3</sup>	11×10 <sup>-3</sup>	11×10 <sup>-3</sup>	11×10 <sup>-3</sup>	11×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>
高温加熱処理温度 (°C)	-	300	530	530	600	700	-	-
高温加熱処理時間 (時間)	-	3	3	3	3	3	-	-
《反応成績》								
(10日後)	反応せず	反応せず	反応せず	反応せず	233	233	230	228
反応温度 (°C)					10	10	10	10
変換率 (%)					81. 0	81. 0	78. 5	79. 3
選択率 (%)								
(1年後)	-	-	-	-	236	236	235	233
反応温度 (°C)					10	10	10	10
変換率 (%)					80. 5	80. 5	76. 5	77. 5
選択率 (%)								

【0063】

【発明の効果】本発明は、担体の外表面上および担体の気孔の表面上が非晶質シリカ-アルミナで被覆されたα-アルミナ担体の非晶質シリカ-アルミナ中のSiおよびAlが特定の比率であるα-アルミナ担体を用いて完

成触媒当り5～25重量%の金属銀微粒子および完成触媒1キログラム当り0.0001～0.05グラム当量重量のセシウムを担持したことにより高選択性および高活性を長期間に渡って維持できる効果をもった新規なエチレンオキシド製造用銀触媒が得られるものである。